

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-83400

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)4月26日

D 21 H 3/78  
B 65 D 65/42  
D 21 H 5/14

7199-4L  
C-6727-3E  
7199-4L

審査請求 有 発明の数 2 (全5頁)

⑮ 発明の名称 磁性セルロース系材料およびその製造法

⑯ 特 願 昭59-201845

⑰ 出 願 昭59(1984)9月28日

⑱ 発 明 者 坂 田 功 福岡市東区舞松原3-4-24  
⑱ 発 明 者 古 市 浩 福岡市東区香椎1-22-7  
⑲ 出 願 人 中越パルプ工業株式会 東京都中央区銀座2丁目10番6号  
社  
⑲ 出 願 人 坂 田 功 福岡市東区舞松原3-4-24  
⑳ 代 理 人 弁理士 大野 善夫

# 明 細 書

## 1. 発明の名称

磁性セルロース系材料およびその製造法

## 2. 特許請求の範囲

(1) セルロース系材料へ磁性を有する物質の粒子を定着させた磁性セルロース系材料。

(2) セルロース系材料あるいは予め活性化処理したセルロース系材料へ、磁性を有する物質の粒子の均一な分散液を含ませたものから、凝集剤により磁性を有する物質の粒子を定着させることを特徴とする磁性セルロース系材料の製造法。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は、磁性セルロース系材料およびその製造法に関するものである。

### 〔産業上の利用分野〕

近年、デジタル機器や精密電子機器およびIC、LSI等の精密電子部品の普及により、電磁波障害や磁気障害等が問題となり、電磁波シールド、電波吸収、磁気シールド等の必要性が高まってきて

いる。

本発明は、柔軟かつ軽薄で成形性に富む電磁波シールド材、電波吸収材および磁気シールド材その他の磁性材料としての用途に適した磁性セルロース系材料およびその製造法を提供するものである。

### 〔従来の技術〕

セルロース系材料へ磁性を付与する方法として、従来は、磁性金属または磁性金属酸化物等の粉末磁性物質を一旦製造し、これをバインダーとしての樹脂溶液中に分散させて磁性塗布液とし、セルロース系材料へ塗布する方法が行なわれている。しかし、この塗布方式は、塗布液を調整するに当って磁性物質粒子をバインダーとしての樹脂中に均質に分散させるための操作に長時間を要する。そして、セルロース系材料へ塗布するに当っては数回の塗布工程を必要とし、この場合セルロース系材料の表面のみ磁性を有することになる。

### 〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明の目的とするところは、前述したような

技術で得られる磁性セルロース系材料の欠点を改善し、しかもセルロース系材料の持つ、親水性で多孔質等の特性を生かし、簡単な操作で経済的に、柔軟かつ軽量で成形性に富む磁性効果の高いセルロース系材料を得ようとするものである。

すなわち、(1)合成樹脂系や天然系のバインダーを使用せず、(2)セルロース系材料と磁性物質とを良く密着させ、(3)磁気特性の優れた磁性セルロース系材料を経済的に得ることを目的とするものである。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明者らは、セルロース系材料あるいは予め活性化処理したセルロース系材料へ磁性を有する物質の粒子を定着させれば、目的の磁性セルロース系材料が得られることを見出し、本発明を達成した。

すなわち、本発明の第1の発明は、磁性を有する物質の粒子を定着させた磁性セルロース系材料である。また、第2の発明は、セルロース系材料あるいは予め活性化処理したセルロース系材料へ、

(3)

本発明において、磁性を有する物質の粒子としては、磁性金属粒子、磁性金属酸化物粒子および非磁性材料粒子の表面に<sup>(磁性金属酸化物)</sup>磁性金属酸化物の皮膜またはそれに類似する構造を有する粒子が好適に使用される。

磁性金属粒子としては、鉄、ニッケル、コバルトおよびそれらの合金などの粒子並びに酸化防止等の安定性向上のためにそれらの表面に磁性を低下させない程度に薄い酸化防止皮膜を形成したものが挙げられる。磁性金属酸化物としては、酸化クロム、酸化鉄、各種フェライト等が挙げられる。

磁性粒子の形態は特に限定されない。粒子の大きさは、特に限定しないが、100 $\mu$ 以下、好ましくは50 $\mu$ 以下が望ましい。

本発明の磁性セルロース系材料は、セルロース系材料と、上記磁性粒子を分散処理したものからなるスラリーを凝集剤によって凝集させ、セルロース系材料表面に磁性物質を定着させることにより得られる。

(5)

磁性を有する物質の粒子の均一な分散液を含ませたものから、凝集剤により磁性を有する物質の粒子を定着させることを特徴とする磁性セルロース系材料の製造法である。この材料は磁性を有することは勿論であるが、金属または金属酸化物単体材料に比べてはるかに低比重で、粉末状、繊維状、シート状の磁性材料が容易に得られ、良好な成形性を有する。

本発明の磁性セルロース系材料は、磁性物質の定着量を対セルロース重量で1~数百%に変えることができ、かつ均一に定着されているので、磁気シールド材、電磁波シールド材等として、従来市販されているものよりも優れた性能を発揮する。しかも粉末状、繊維状、シート状のものが容易に得られ、~~優れた磁気特性を有するばかりに、磁性金属、磁性金属材料の単体材料に比べてはるかに低比重で柔軟性に富み良好な成形性を有する。~~更に、例えばプラスチックや他のセルロース系材料などの他材料と複合化させることにより、経済的で軽量の磁性材料が容易に得られる。

(4)

磁性物質の分散処理としては、界面活性剤等による表面処理が挙げられる。

界面活性剤としては、脂肪酸塩類、高級アルコール硫酸エステル塩類、液体脂肪油硫酸エステル塩類、脂肪酸アミンおよび脂肪酸アミドの硫酸塩類、脂肪酸アルコールリン酸エステル塩類、二塩基性脂肪酸エステルのスルホン塩類、脂肪酸アミドスルホン酸塩類、アルキルアリルスルホン酸塩類、ホルマリン縮合のナフタリンスルホン酸塩類、その他のアニオン系活性剤等、脂肪酸アミン塩類、第四アンモニウム塩類、アルキルピリジウム塩、その他のカチオン系活性剤等、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルエステル類、ソルビタンアルキルエステル類、ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステル類、その他の非イオン系活性剤、アルキルアミノ酸等、その他の両性界面活性剤等が挙げられる。また、界面活性剤は、一種類のみではなく複数の種類のものを組み合わせて用いること

(6)

もできる。更に、界面活性剤等による分散処理の際に、加熱を行なうことも有効である。必要に応じてpH調整剤等を用いることもできる。

磁性物質に対し重量で数%～約10%の界面活性剤を加えて分散させる。適当な界面活性剤の種類、添加量は、磁性粒子の種類や大きさ等によって異なり、特に限定されるものではない。例えば、平均粒径0.1  $\mu$ 以下の $\text{Fe}_3\text{O}_4$ を分散させる際に、オレイン酸ナトリウムを使用するときは、オレイン酸ナトリウムの $\text{Fe}_3\text{O}_4$ に対する適当な添加量は、20 wt%～50 wt%の範囲であって、好ましくは25 wt%～30 wt%程度である。また、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ とオレイン酸ナトリウム溶液を混合した後、60℃～90℃の範囲で約10分間加熱処理すると、オレイン酸ナトリウムの $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 表面への吸着が促進され、分散効果を高めることができる。また、例えば、平均粒径1.5  $\mu$ のマンガン亜鉛フェライトを分散させる場合、マンガン亜鉛フェライトに対し、リノール酸ナトリウムを15 wt%、HLBが12以上のポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルを10 wt%

(7)

セルロース系材料に分散処理した磁性物質を混合する前でも後でも良く、また連続的でも非連続的でも添加することができる。必要に応じてpH調整剤等を用いてもよい。

例えば、前記オレイン酸ナトリウム処理した $\text{Fe}_3\text{O}_4$ をセルロース系材料に定着させる場合、凝集剤の添加量は、硫酸アルミニウムでは、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ に対し2 wt%～3 wt%程度、ポリエチレンイミンでは、1.5 wt%～3 wt%程度がよい。

セルロース系材料に磁性物質を凝集、定着させる操作を、磁場の中で行なうことは、得られる磁性セルロース系材料の磁気特性を向上させる上で有効である。

セルロース系材料としては、純粋セルロース系から、リグノセルロース系に亘る広範な材料が利用できるが、シート状のものとしては、紙、板、綿布等、繊維状のものとしては、漂白パルプから未漂白パルプに至るまでの各種木質系パルプ、木綿、再生セルロース綿等、また粉末状のものとしては、微結晶セルロース、木質系粉末、セルロー

(9)

ス加えよく攪拌するとマンガン亜鉛フェライトの均一な分散液が得られる。

またあるものは、磁性物質が微小あるいは軽量等であって、前記のような界面活性剤等による表面処理をしなくても、セルロース系材料と混合スラリーにしたときに、該磁性物質が容易に沈降しないような場合には、上記のような表面処理は必ずしも必要ではない。

凝集剤としては、2価以上の金属の塩、例えば硫酸アルミニウム、ミョウバン、塩化カルシウム、第2鉄塩および塩化マグネシウム等、水溶性高分子化合物、例えばポリエチレンイミン、ポリアクリルアミド、アクリルアミドとジメチルアンモニウムクロリド等、ゼラチンやデンプンおよびその種々の変成物等、ラテックス等が挙げられる。凝集剤の種類や添加量は、使用する界面活性剤等の分散剤の種類、使用量によって異なり、特に限定されるものではないが、通常は磁性物質がセルロース系材料に十分に定着するまで添加される。凝集剤の添加方法も特に限定されるものではなく、

(8)

ス類似多糖類(例えばデンプン)等が挙げられる。

これらのセルロース系材料をそのまま、あるいは予め活性化処理した後、磁性を有する物質の定着処理に供する。この場合の活性化処理方法としては、各種の方法が考えられるが、各種酸化剤やコロナ放電処理等による酸化処理によって材料へアルデヒド基等の官能基を増加させる方法がある。または、アルデヒド基を有するグリオキザール、ジアルデヒドデンプンおよびホルムアルデヒド樹脂系化合物等を付着させる方法等が挙げられる。  
〔作用〕

本発明の磁性セルロース系材料は、定着させた磁性物質が材料とよく密着しており、水洗等によって脱落しないので、製造の過程で添加した予製の分散剤や凝集剤等、この磁性セルロース系材料を利用する上で好ましくない物質は水洗等で除去できる。水洗後、乾燥すると耐候性、耐摩耗性も優れた磁性セルロース系材料が得られる。この磁性材料は軽量であり、例えば粉末状の場合、各種樹脂と混合して成形物とすることも容易であるし、

(10)

繊維状のものでは公知の方法で容易にシート状にでき、非常に均一な製品を作ることができる。さらに、柔軟性を有しかつ十分な強度があるので、複雑な形状にもなじませることができる。

本発明の磁性セルロース系材料の用途としては、電波吸収材、電磁波シールド材、磁気シールド材、各種電子機器用ガスケットやその他の磁性材料等が挙げられる。

#### 〔実施例〕

次に実施例によって本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に制約されるものではない。

#### 実施例 1

1 L の水をホモジナイザーで攪拌しながらオレイン酸ナトリウムを 15 g 溶解した後、平均粒径  $0.5 \mu$  のバリウムフェライト 100 g を徐々に加え 30 分間攪拌を続け分散液となす。この分散液にドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 3 g を加え、90℃ に加熱して更に 30 分間攪拌を続けるとバリウムフェライトの均一な分散液が得られる。

(11)

た広葉樹未漂白パルプ 50 g の 1.5 % スラリーに加え、よく攪拌する。次に凝集剤として硫酸アルミニウムをコバルト含有マグネタイトに対し 3.5 重量 % となるように加えると、コバルト含有マグネタイトは、ほぼ全量パルプへ定着する。このコバルト含有マグネタイト定着パルプを、水洗後常法どおり坪量  $60 g/m^2$  となるように抄紙し、105℃ で乾燥すると磁性紙が得られる。

得られた磁性紙は、コバルト含有マグネタイトの付着率が対パルプ 100 重量 % で、その磁気特性は保磁力 600 Oe、飽和磁束密度  $25 \text{ emu/g}$  であった。

#### 比較例 1

オレイン酸ナトリウムとドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムによる分散処理をしない他は実施例 1 と同様にして磁性紙を得た。その紙中には、加えたバリウムフェライトの僅か 40% しか定着していなかった。残りは、水洗および抄紙工程で脱落、流失した。一方、上記磁性紙の製法において凝集剤を添加しなかった場合には、加えたバリウ

(13)

この分散液全量を、フリーネス 300 ml に叩解した針葉樹漂白パルプ 100 g の 1 % スラリーに加え、よく攪拌する。次に凝集剤としてポリエチレンジアミンをバリウムフェライトに対し 2.0 重量 % となるように徐々に加えると、バリウムフェライトは、ほぼ全量パルプへ定着する。このバリウムフェライト定着パルプを水洗後、常法どおり坪量  $60 g/m^2$  となるように抄紙し 105℃ で乾燥すると、磁性紙が得られる。得られた磁性紙はバリウムフェライトの付着率が対パルプ 100 重量 % で、その磁気特性は、保磁力 1200 Oe、飽和磁束密度  $25 \text{ emu/g}$  であった。

#### 実施例 2

1 L の水をホモジナイザーで攪拌しながらリノール酸ナトリウム 20 g を加え溶解させた後、平均粒径  $1.0 \mu$  のコバルト含有マグネタイト 50 g を徐々に加え分散液となす。この分散液を 90℃ に加熱して更に 30 分間攪拌を続けると、コバルト含有マグネタイトの均一な分散液が得られる。

この分散液全量を、フリーネス 200 ml に叩解し

(12)

ムフェライトの 3 % しか紙中には定着していなかった。

得られた磁性紙の磁気特性は、前者がバリウムフェライトの付着率が対パルプ 40 重量 % で、保磁力 680 Oe、飽和磁束密度  $13 \text{ emu/g}$ 、後者が付着率 3 重量 % で、保磁力 230 Oe、飽和磁束密度  $3.3 \text{ emu/g}$  であった。

#### 比較例 2

リノール酸ナトリウムによる分散処理をしない他は実施例 2 と同様にして磁性紙を得た。その紙中には、加えたコバルト含有マグネタイトの 50% しか定着していなかった。残りは、水洗および抄紙工程で脱落、流失した。一方、上記磁性紙の製法において凝集剤を使用しなかった場合には、加えたコバルト含有マグネタイトの 5 % しか紙中には定着していなかった。

得られた磁性紙の磁気特性は、前者がコバルト含有マグネタイトの付着率が対パルプ 50 重量 % で、保磁力 450 Oe、飽和磁束密度  $16 \text{ emu/g}$ 、後者が付着率 5 重量 % で、保磁力 380 Oe、飽和磁束密度

(14)

2.5 emu/g であった。

〔 発 明 の 効 果 〕

以上の実施例 1、2 および比較例 1、2 で得られた結果をまとめて第 1 表に示す。

第 1 表

	磁性物質添加率 (%, 対セルロース重)	磁性物質定着率 (%, 対磁性物質 添加量)	磁 気 特 性	
			保磁力 (Oe)	飽和磁束密度 (emu/g)
実施例 1	100	100	1200	25
比較例 1	100	40	680	13
	100	3	230	3.3
実施例 2	100	100	600	25
比較例 2	100	50	450	16
	100	5	380	2.5

本発明では、セルロース系材料へ磁性物質をほぼ全量定着できるので、容易にその定着量を自由にコントロールでき、使用する磁性物質の特性をそのままセルロース系材料へ付与できる。しかも簡単な操作で経済的に、柔軟かつ軽量で成形性に

富む磁性効果の良好な磁性セルロース系材料を提供できる。

特許出願人 中経パルプ工業株式会社ほか 1 名

代 理 人 弁 理 士 大 野 善 夫

